

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-19530

⑬ Int. Cl.

C 08 G 63/60

識別記号

N P S

庁内整理番号

7142-4J

⑭ 公告 昭和63年(1988)4月22日

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 新規なコポリエステル

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭53-96575

⑰ 公 開 昭54-30290

⑱ 出 願 昭53(1978)8月8日

⑲ 昭54(1979)3月6日

優先権主張 ⑳ 1977年8月8日㉑ 米国(U S)㉒ 822989

㉓ 発 明 者 ウINSTON・ジェローム・ジャクソン・ジュニア

アメリカ合衆国テネシー州キングSPORT・グリーンズプリングス・サークル4408

㉔ 発 明 者 ジョン・クラフト・モーリス

アメリカ合衆国テネシー州キングSPORT・サマービル・ロード359

㉕ 出 願 人 イーストマン・コダック・カンパニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14650ロチェスター市ステート・ストリート343

㉖ 代 理 人 弁理士 湯 茂 恭三  
審 査 官 柿 崎 良 男

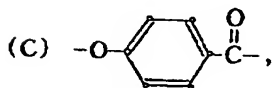
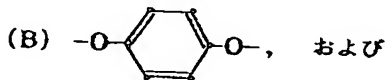
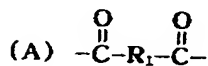
外2名

1

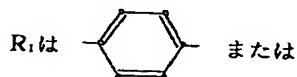
⑳ 特許請求の範囲

1 テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸並びにヒドロキノンとp-アシルオキシ安息香酸とのジアシルエステルからつくられたコポリエステルであつて、

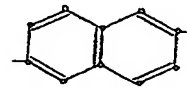
下記に列挙する2個の基からなり、それらがエステル結合により結合することを特徴とする繊維を形成し得る分子量を有するコポリエステル:



ただし、上記式中、

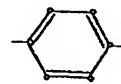


2

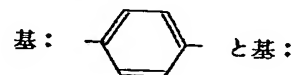


であり、基:

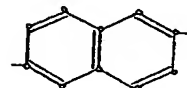
5



の量は



10



とを合わせた合計モル量を

15 基準として10~60モル%であり、

基(C)の量は、基(A)と基(B)と基(C)とを合わせた合計モル量を基準として8~70モル%である。

発明の詳細な説明

本発明は、高度な機械的性質と、低い融点とを示す液晶コポリエステルに関する。本発明のコポリエステルは、商業的に入手できる装置を用いて該コポリエステルを熔融加工することができ程度に低い融点を有するものである。

過去40年間に、広い範囲にわたる各種のプラスチックが開発され、広範な用途を満たしてきた。1938年におけるナイロン66の商品化に始まり、引き続いて、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホンおよびポリテトラメチレンテレフタレートが次々と商品化され、先行技術のプラスチックの欠点を埋める新しいプラスチックが次々と市場に導入されてきた。ますます多くの要求をみたすプラスチックが開発されるにつれて、ポリマーの芳香族的特性が増すことが多かつた。芳香族的特性が量的に増加するにつれて、ポリマーの融点が高くなつていった。遂に、芳香族性の高いポリマーの融点は、最も高級な溶融紡糸および溶融成形の装置をもつても熱容量が不足するほどに高くなつてしまった。そして、ポリマー自体の熱的安定限界にまで達してしまつた例さえある。このように、ポリマーに要求されるますます高度な機械的性質が満たされると、ポリマー融点は一般に上昇した。

極く最近に達り、ますます高度な機械的性質を有するポリマーについての研究の成果として、従来のポリマーに比し、機械的性質の総合的なバランスが実質的に高められている新種のポリマーが開発されたことにより、ポリマー科学における基本的な技術革新がもたらされた。この新種のポリマーは、種々の語で記述されているが、たとえば、“結晶質の液体”(liquid crystalline)、“液晶”(liquid crystal)、“異方性の”(anisotropic)などの語で表わされている。この新種のポリマーは、分子鎖の平行な配列を含んでいるものと考えられる。分子がこのような配列されている状態は、しばしば、液晶状態、あるいは、液晶状態のネマチック相と言われている。これらのポリマーは、一般に長く、平坦で、分子の長軸に沿つてかなり硬質のモノマーからつくられ、共軸的にまたは平行に延びる連結鎖を有している。しばしばリोटロピック (lyotropic) 液晶と呼ばれるある種の液晶ポリマーは、たとえば硫酸溶液からポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)を溶液紡糸する場合のように、ポリマーを溶液中に溶解することにより、液晶状態に到らしめることができる。しばしばサーモトロピック (thermotropic) 液晶と呼ばれる他の液晶ポリマーは、単にそのポリマーの温度を変えるだけで、

もつと便利に液晶状態に到らせることができる。

液晶ポリマーの正確な構造は未だ十分に理解されるに到っていないが、液晶ポリマーは、液晶性を有していない類似のポリマーに比し、極めて高い機械的性質を有していることが知られている。たとえば、米国特許3804805号には、60モル%のp-アセトキシ安息香酸でポリエチレンテレフタレートをアシドリシスしてつくつた液晶ポリエステルは、ほぼ $18 \times 10^5$  psiの曲げ弾性性を有しており、これに対し、ジメチルテレフタレート、エチレングリコールおよび60モル%のメチルp-ヒドロキシベンゾエートを用いて、エステル交換法によつてつくつた類似のポリエステルの曲げ弾性率は、僅かに約 $3 \times 10^5$  psiに過ぎないことが報告されている。

従来のポリマーの場合にそうであるように、液晶ポリエステルの芳香族特性を増加させれば、機械的性質の一般的総合的なバランスが高められるであろうということは認識されていた。また、従来のポリマーの場合と同様に、液晶ポリエステルの芳香族特性が大きくなると、融点が高くなつた。従来のポリマーの場合は、融点が高くなると、ポリマーを溶融加工して有用な物品にするためにポリマーを加熱するための従来の装置の加熱の容量が問題となるだけであつた。液晶ポリエステルの場合は、ポリエステルの芳香族特性を大きくすると、ポリマーを溶融するための従来の装置の容量を遥かに上まわるような融点を生ずる結果となつた。たとえば、米国特許3637595号はテレフタル酸と、ハイドロキノンと、種々の量のp-ヒドロキシ安息香酸からつくつた液晶ポリエステルが $1000^\circ\text{F}$  ( $537^\circ\text{C}$ ) 付近の融点と、一般的な範囲 $800 \sim 900^\circ\text{F}$  ( $427 \sim 482^\circ\text{C}$ ) の軟化点とを有することを開示している。明らかに、これらのポリマーの融点はあまりにも高すぎ、従来の溶融加工装置でこれらのポリマーを使用できるようにするためには熱安定性が不十分である。

この問題すなわち芳香族特性の高い液晶ポリエステルが、該ポリエステルを通常の装置で溶融加工することができないほどに高い融点を有しているという問題の解決は、ポリエステルの芳香環のいずれかに置換基を含ませること、たとえばクロルまたはブロムハイドロキノンを使用すること、あるいは、イソフタル酸の使用によるなどして、

平行または共軸のいずれでもない連鎖延長結合を有するある種の芳香環を用いることのいずれかにより、融点を許容できる水準まで下げることであった。こういった方法は、融点を下げるためには有効であったが、対応的に熱安定性や液晶特性が下がるために、ポリエステル特性の総合的バランスの低下をもたらす結果となっていた。

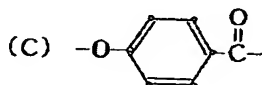
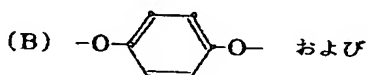
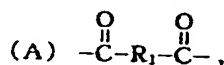
液晶コポリエステルに関する記述は先行技術にも認められる。そういったコポリエステルの実例は、米国特許3778410号、同3890256号および同3637595号に開示されている。米国特許3637595号において、液晶コポリエステルは、テレフタル酸、ハイドロキノン、およびp-ヒドロキシ安息香酸からつくられている。これらの反応体からつくられたコポリエステルは、その有する融点がありにも高すぎ、その熱安定性が、通常の溶融加工装置において使用するためには不十分である。米国特許3778410号には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸とハイドロキノンとからつくったポリエステルをp-アセトキシ安息香酸と反応させるコポリエステルの製造方法が開示されている。出発時のポリエステルとアシルオキシ芳香族カルボン酸は“混合して、溶融するまで加熱”することができ、反応温度は350℃以下を採用することができる。この方法は、出発時のポリエステルが350℃よりも実質的に高い融点を有するときには、コポリエステルをつくるために用いることができない。

米国特許3890256号の場合は、ポリ(エチレン 2, 6-ナフタレンジカルボキシレート)、ハイドロキノンおよびp-アシルオキシ安息香酸から、液晶コポリエステルがつくられている。このコポリエステルは、エチレングリコールから誘導される基を実質的な量含んでいる。このコポリエステルの製法は、出発時のポリエステルが350℃よりも実質的に高い融点を有しているときには、用いることができない。

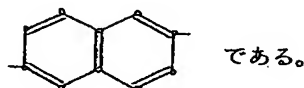
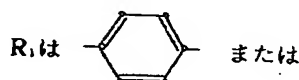
本発明者は、芳香環のいずれにも置換基を導入しておらず、かつ平行のまたは共軸の連鎖延長結合(chain extending linkages)を有しており、それでいてしかも通常の装置を用いて製品コポリエステルを溶融加工して有用な物品たとえば繊維や成形物にすることができる程度に十分低い融点を有する完全に芳香族の液晶コポリエステルを発

見した。本発明者は、当技術分野で知られているテレフタル酸、ハイドロキノンおよびp-ヒドロキシ安息香酸のポリエステル中のテレフタル酸の一部を2, 6-ナフタレンジカルボン酸で置きかえることによつて、共軸または平行いずれかの連鎖延長結合を有する、全体が芳香族系非置換体の液晶ポリエステルの融点を下げるといふ注目すべき目的を達成した。

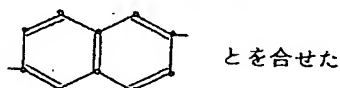
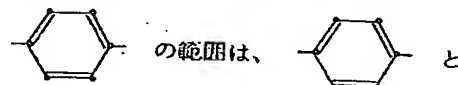
従つて本発明は、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ハイドロキノンとp-アシルオキシ安息香酸とのジアシルエステルからつくられたコポリエステルに関するものであり、下記に示す2価の基を含む繊維を形成できる分子量をもつコポリエステルと定義することができる。



ただし、ここに上記式中、



本発明のコポリエステルにおける基



合計モルを基準として10~60モル%であり、また基(C)の範囲は、基(A)と基(B)と基(C)とを合わせた合計モル量を基準として8~70モル%である。好

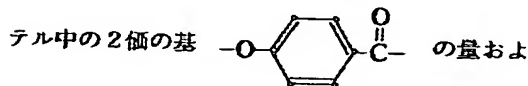
ましい実例では、基(C)の範囲は15~50モル%である。

2価の基(A)は、テレフタル酸と2, 6-ナフタレンジカルボン酸とからヒドロキシル基を除去した後に残る2価の基であり、2価の基(B)はハイドロキノンから端部の水素原子を除去した後に残る基であり、2価の基(C)は、p-アシルオキシ安息香酸からアシル基とヒドロキシル基とを除去した後に残る基である。

本発明のコポリエステル中の連鎖延長結合は、たとえば2, 6-ナフタレンジカルボン酸から得られた基の場合のように、平行であるか、またはテレフタル酸から得られた基、基(B)および基(C)の場合のように、共軸であるかのいずれかである。さらに、芳香環のいずれも置換基を有していない。

テレフタル酸および、2, 6-ナフタレンジカルボン酸含有の本発明のコポリエステルは、米国特許3637595号に開示されているテレフタル酸含有ポリエステルの融点よりも、予想外に低いということの的確な態様は、添付図(第1図)に例示されている。

添付図は、テレフタル酸と2, 6-ナフタレンジカルボン酸との両者を含む本発明のコポリエ



び米国特許3637595に開示されているテレフタル酸含有コポリエステル中の前記2価の基の量と、融点との関係を示しているグラフである。

図においては、2価の基(A), (B)および(C)を合わせた合計量を基準とする2価の基(C)のモル%が横軸にプロットされている。華氏温度(かつこ内に摂氏を付記)がたて軸にプロットされている。融点に関するデータ点が、本発明のコポリエステルの先行技術のコポリエステルとの両者についてプロットされており、これをもとにして適切な曲線が描かれている。図において、中空三角形のデータ点を連ねた上方の曲線は、テレフタル酸のみを含む、米国特許3637595号に開示されているコポリエステルの融点を表わしている。この曲線には識別のため“100T”の記号を付した。これは、ジカルボン酸が100%テレフタル酸であつたこと

を示すためである。下方の4本の曲線の群は、本発明のコポリエステルの融点を表わしている。中実三角形データ点を連ねた1本の曲線は、本発明のコポリエステルであつて、ジカルボン酸が60モル%の2, 6-ナフタレンジカルボン酸および40モル%のテレフタル酸を含むものの融点を示しており、“60N/40T”の記号を付されている。ジカルボン酸が50モル%の2, 6-ナフタレンジカルボン酸と50モル%のテレフタル酸とを含むものの、40モル%の2, 6-ナフタレンジカルボン酸と60モル%のテレフタル酸とを含むもの、および70モル%の2, 6-ナフタレンジカルボン酸と30モル%のテレフタル酸とを含むもの、をそれぞれ表わす別の曲線が示されている。これらの曲線はそれぞれ、“50N/50T”, “40N/60T”, および70N/30T”等の記号を付されている。

米国特許3637595号に開示されたポリエステルの融点についてのデータは、同特許の実施例1-4から直接にとつたものである。これには、融点が示差熱分析法によつて得られた主要吸熱値として報告されている。

本発明のコポリエステルについてのデータ点は、当該技術で公知の方法により各コポリエステルをつくり、次に各コポリエステルの融点を測定することによつて得たものである。

本発明のコポリエステルは、アシドリシス法によりテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ハイドロキノンのジエステルおよびp-アセトキシ安息香酸を、340~380°Cまでの範囲における上昇温度条件下かつ減圧条件下に接触させて高分子量ポリマーをつくるという方法でつくつた。特定の例を示すと、下記の手順で50モル%の2, 6-ナフタレンジカルボン酸、50モル%のテレフタル酸、および約18モル%の2価の基(C)を含むコポリエステルをつくつた。

#### 実施例

45.4g (0.21モル)の2, 6-ナフタレンジカルボン酸、34.9g (0.21モル)のテレフタル酸、93.2g (0.42モル)のハイドロキノンプロピオネート、および32.4g (0.18モル)のp-アセトキシ安息香酸からなる混合物を、スターラー、短小蒸留塔、および窒素導入口を具備する500-mlフラスコ中に入れた。このフラスコを真空にし、窒素で3回バージを行ない、100~110°C (212~230

°F)、 $<0.3$ mm圧で30分間乾燥した後、 $275^{\circ}\text{C}$  ( $527^{\circ}\text{F}$ ) の金属浴につけた。この混合物を $275^{\circ}\text{C}$  ( $527^{\circ}\text{F}$ ) にて20分間攪拌した後、30分間に温度を $300\sim 315^{\circ}\text{C}$  ( $527\sim 598^{\circ}\text{F}$ ) に上げ、次いで30分間に、 $340^{\circ}\text{C}$  ( $644^{\circ}\text{F}$ ) の温度にした。最後に、15~20分間に温度を $370^{\circ}\text{C}$  ( $698^{\circ}\text{F}$ ) に上げ、 $0.5$ mmの真空をかけた。20~30分以内に重合が完成した。得られたポリマーは、 $360^{\circ}\text{C}$  ( $680^{\circ}\text{F}$ ) の融点を有していた。

このポリマーが $350^{\circ}\text{C}$ で射出成形されて曲げ弾性率 $12.0 \times 10^8$ psiおよび引張り強度 $30000$ psiを有する屈曲成形棒を得ることができる。このポリマーから $360^{\circ}\text{C}$ で紡糸されたファイバーは、 $7$  g/den の単繊維強度 (single filament tenacities) および $450$  g/denの弾性率を有している。このファイバーを $300^{\circ}\text{C}$ で30分間アニーリング (annealiden) すると、その引張り強度および弾性率がそれぞれ $15$  g/denおよび $900$  g/denに上昇する。

同様の手順で、ただし、融点の違いにより、僅かに異なる反応温度を採用して、異なったモル%の2, 6-ナフタレンジカルボン酸、およびテレフタル酸、および異なったモル%の2価の基(II)を含む別のコポリエステルをつくることができる。

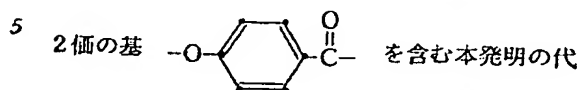
ポリマー粒子を不活性雰囲気中または減圧下に、該粒子が粘着性となり、互いに融着する傾向を生ずる温度よりも低い温度で加熱することにより、本発明のコポリエステルの分子量を増加させるために、固相重合も用いることができる。この熱処理は、溶融相重合に比べると、結晶度と融点とが共に高いポリマーを与えるので、一般には溶融相重合が好ましい。しかしながら、融点が $380^{\circ}\text{C}$  ( $716^{\circ}\text{F}$ ) を超えるときは固相重合が好ましい。

本発明のコポリエステルの融点は、パーキンス・エルマーDSC-2型差動走査熱量計を用いて測定した。

本発明のコポリエステルの融点は、米国特許3637595号において、コポリエステルの融点を測定するために用いられた方法とは僅かに違つた方法で測定されたが、両者のコポリマーの融点データの一般的比較は十分意味のあるものである。

添付図の曲線を詳細に検討すれば十分納得できるように、テレフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸を含む本発明のコポリエステルの

融点は、テレフタル酸を含む、米国特許3637595号に開示されているコポリエステルのそれに比し、予想外に低い。たとえば、各々約40モル%の



表的コポリエステルと、先行技術の代表的コポリエステルとを比較してみよう。

10 添付図から決定できるように、先行技術の、テレフタル酸を含むポリエステルの融点は、約 $980^{\circ}\text{F}$  ( $527^{\circ}\text{C}$ ) であるが、これに対し50モル%の2, 6-ナフタレンジカルボン酸と50モル%のテレフタル酸とを含む本発明のポリエステルの融点は約  
15  $640^{\circ}\text{F}$  ( $337^{\circ}\text{C}$ ) である。すなわち、テレフタル酸だけを含む類似のポリエステルの融点に比し約  
30  $340^{\circ}\text{F}$  ( $171^{\circ}\text{C}$ ) 低い。本発明の他の組成のコポリエステルの融点と、これに相当する先行技術のコポリエステルの融点とを比較しても上記と同一程  
20 度の大きさの違いがある。

本発明のコポリエステルと先行技術のコポリエステルとの間のこのような融点の差は、商業的見地からして、決定的な重要性を有している。本発明のコポリエステルを溶融加工して繊維および成形物品とするために適した商業的装置は現に入手  
25 できるし商業的に用いられている。これに対し、 $1000^{\circ}\text{F}$  ( $538^{\circ}\text{C}$ ) 付近の融点を有する先行技術のコポリエステルを溶融加工するための装置および技術は、一般に商業的に用いられていない。また、そのようなポリエステルは、 $800^{\circ}\text{F}$  ( $427^{\circ}\text{C}$ ) を超える温度では熱的に安定でない。

2, 6-ナフタレンジカルボン酸含有コポリエステルの融点が、テレフタル酸を含む類似のコポリエステルの融点よりも実質的に低いであろうとは、予想できないことであつたと思われる。何故なら、人は、2, 6-ナフタレンジカルボン酸含有コポリエステルの融点は、テレフタル酸を含む類似のポリエステルの融点とほぼ等しいか、それより高いかであろうと予想するのがあたりまえであつたと思われるからである。それは、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を含むポリマーと、テレフタル酸を含む類似のポリマーとの融点が類似しているからである。2, 6-ナフタレンジカルボン酸含有ポリエステルの融点は、一般に、これに

## 11

相当するテレフタル酸含有ポリマーの融点よりも幾分高い。下記の表はランダムに選んだいくつかの2, 6-ナフタレンジカルボン酸含有ポリエステルと、それぞれに相当するテレフタル酸含有ポリマーの融点をとを列挙したものである。

	融 点 °F	
下記のジオールからつくられたポリエステル	テレフタレートポリエステル	2, 6-ナフタレンジカルボン酸含有ポリエステル
1, 2-エタンジオール	493 (256°C)	512 (267°C)
1, 4-ブタンジオール	430 (221°C)	466 (242°C)
1, 6-ヘキサジオール	298 (148°C)	417 (214°C)
1, 4-シクロヘキサジメタノール (70/30トランス/シス)	545 (285°C)	648 (342°C)
p-キシレンジオール	496 (258°C)	518 (270°C)
ハイドロキノン	1105 (596°C)	1070 (577°C)

ハイドロキノン含有ポリマー以外のすべてのポリマーは、指定したジオールと、指定したジカルボン酸のジメチルエステルとを用いて、通常のエステル交換法によつてつくつた。融点は通常の方法で測定した。

ハイドロキノン含有ポリマーは、ジカルボン酸と、ハイドロキノンのジプロピオネートエステルとから、本発明のコポリエステルをつくるために用いた方法と同様の通常のアシドリシス法によつてつくつた。この方法においては、金属浴の温度が320°Cのときに固化するポリマーが、粒子状に粉碎され、減圧下180~280°Cにて数時間、ついで295°Cにて3時間、315°Cにて1時間および350°Cにて2時間固相で反応させられた。これらのポリマーの融点は、パーキン・エルマーのDSC-2型差動走査熱量計を用いて、走査速度80°C/分で測定し、熱分解が最小限ですむようにした。米国特許3637595号に報告されている作業におけるがごとく、両者のポリマーについてのいくつかの吸熱量の値が観察された。そして、高い方の吸熱量の値が融点であるとみなされている。

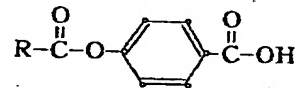
上記の表に示したように、2, 6-ナフタレンジカルボン酸含有ポリエステルの融点は、相当す

## 12

るテレフタル酸含有ポリエステルのそれに近似しているか、幾分高めである。従つて、本発明の、2, 6-ナフタレンジカルボン酸含有ポリエステルの融点は、米国特許3637595号に開示されている先行技術の、テレフタル酸含有ポリエステルと比べて、ほぼ同じか、あるいは幾分高めであろうと予想されたであろう。ところが、全く驚くべきことに、本発明のポリエステルの融点は、予想された値よりも遥かにずっと低いものであつた。

10 広範にわたるハイドロキノンのジエステルを本発明のコポリエステルをつくるために用いることができる。ハイドロキノンのジエステルの実例としては、ジアセテート、ジプロピオネート、ジブチレートおよびジベンゾエートがある。ジアセテートとジプロピオネートとが好ましい。

15 本発明のコポリエステル中の基(4)を提供するp-アシルオキシ安息香酸は、次の構造式に相当する。



ただし、式中のRはフェニルまたは、炭素数1~8、好ましくは1~4のアルキル基である。p-アシルオキシ安息香酸の実例としては、p-アセトキシ安息香酸、p-プロピオニルオキシ安息香酸、p-ブチリルオキシ安息香酸、およびp-フェノキシ安息香酸がある。好ましくはRは炭素原子1を有するアルキル基であり、この場合p-アシロキシ安息香酸はp-アセトキシ安息香酸である。

30 本発明のコポリエステルは、少量の他のナフタレンジカルボン酸異性体を含むことができる。たとえば、2, 6-異性体のほかに、2, 7-, 1, 4-, 1, 5-, および1, 6-異性体を用いることができる。また、テレフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸、たとえばイソフタル酸、およびハイドロキノン以外のジオールを用いることもできる。同様に、p-アシルオキシ安息香酸の一部を、m-アシルオキシ安息香酸で置き換えることもできる。本発明のコポリエステルは、さらに、核生成剤、充てん剤、顔料、ガラス繊維、アスベスト繊維、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃

剤、その他の添加剤も含むことができる。

本発明のコポリエステルのインヒーレントビス  
コシチーは測定することができない。何故なら、  
本発明のコポリエステルは、インヒーレントビス  
コシチーを測定するために用いる通常の溶剤に不  
溶であるからである。本発明のコポリエステルの  
インヒーレントビスコシチーは測定されなかつた  
が、本発明のコポリエステルの分子量は、繊維を  
形成するためには十分な範囲内にある。該ポリマ  
ーの繊維形成可能な最小分子量は、約5000である 10

と考えられる。たいていの場合、本発明のコポリ  
エステルは、8000以上の分子量を有し、約20000  
という高い分子量を有することもでき、場合によ  
つては分子量が25000まで、あるいはそれ以上に  
5 5

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明および先行技術のコポリエ  
ステル中の特定の2価の基の量と同コポリエステル  
の融点との関係を表わす図である。

第1図

